

ヘテロ原子含有カーボンナノチューブの鋳型合成

著者	許 維 華
号	3193
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8465

フッ素化処理を行った。陽極酸化皮膜を除去すれば、内表面だけが修飾されたカーボンナノチューブを取り出すことができる。本章では、導入された含酸素官能基やフッ素の効果を明らかにするために、鋳型を除去する前の化学修飾された複合体を分離膜として利用し、とくに水-エタノールの浸透気化膜としての性能を調べた。未処理の炭素/陽極酸化皮膜は水-エタノール浸透気化において分離能は示さなかったが、フッ素処理した複合膜は水選択性を示した。一般に浸透気化分離のためには、1 nm 以下の細孔径の多孔質膜が必要であるとされている。しかしながら、本研究で調製した陽極酸化皮膜複合体は約 24 nm という大きな細孔径をもちながら、それをフッ素処理したものは水-エタノールの浸透気化で分離能を示した。フッ素処理した皮膜を他の高分子皮膜と比べると、分離係数はまだまだ低い、透過速度は 10~100 倍であった。硝酸処理皮膜は浸透気化実験では分離能は示さなかった。しかし、細孔内壁にカルボキシル基やカルボニル基などの含酸素官能基が導入されているので、これらの官能基を足掛りとする、さらに複雑な化学修飾が可能となる。このような膜は導入する化学種を変化させることで、本研究で行った水-エタノール系の浸透気化分離のみならず、他の分離系に対しても応用できるであろう。このように本章では、硝酸あるいはフッ素化処理を施した複合膜を合成し、それらが分離膜として利用できる可能性を示した。

第 3 章では、鋳型法を利用して、異なる原料を逐次的に CVD を行うことで純炭素層と窒素ドーブ炭素層が同心円状になったカーボンナノチューブの合成を試みた。用いた原料はプロピレンとアセトニトリルであり、前者から純炭素が、後者から窒素を含んだ炭素が析出する。プロピレンの CVD を行ってからアセトニトリルの CVD を行うことで純炭素層が外側で、窒素ドーブ層が内側になった二重構造のカーボンナノチューブを合成することが可能になった。その合成プロセスを図に示す。さらに、この二段階 CVD の順序を逆に、アセトニトリル CVD の後にプロピレン CVD を施すことで外層だけに窒素を含むカーボンナノチューブが調製できることが示された。このような二重構造のナノチューブはこれまで合成されたことがなく、本研究がはじめての例である。さらに、CVD 時間を変えれば、カーボンナノチューブの純炭素層と窒素ドーブ層の厚さも制御できる。このように鋳型法を利用すれば、カーボンナノチューブ中の窒素原子の分布あるいは位置を精密に制御することができることが明らかとなった。

第 4 章では、プロピレンの代わりに、三塩化ホウ素/ベンゼンおよびアセトニトリルの二段階 CVD により、ホウ素および窒素ドーブ層が二重同心円構造になったカーボンナノチューブを合成した。CVD 時間を変えれば、カーボンナノチューブの窒素ドーブ層とホウ素ドーブ層の厚さも制御できる。以上のようにカーボンナノチューブ中の窒素原子とホウ素原子の分布あるいは位置を

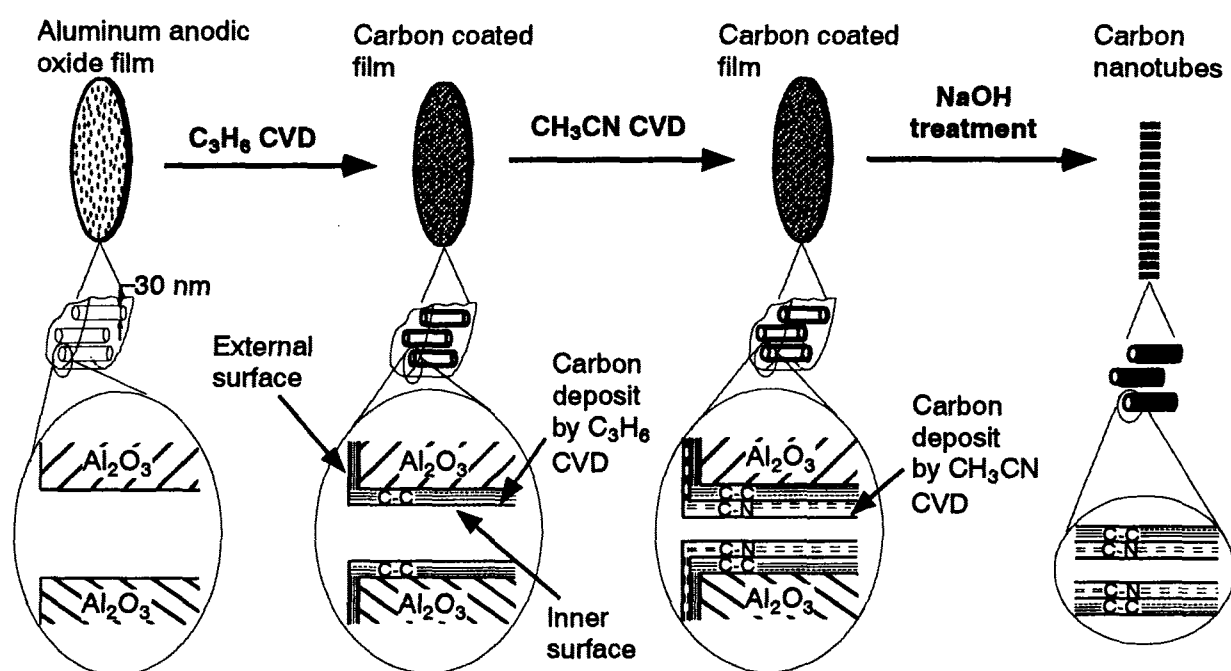


図 鋳型法による二重構造カーボンナノチューブの合成プロセス

精密に制御することができることが明らかとなった。もしホウ素ドーブ層が p 型に、窒素ドーブ層が n 型になれば、一本のナノチューブで p 型の炭素層と n 型の炭素層を同心円状の形で接合させたことになる。このような精密に構造制御されたナノ p-n 接合の構築は、従来のナノチューブ合成方法であるアーク放電法や触媒気相成長法では困難であり、鋳型法によりはじめて可能となったものである。多層カーボンナノチューブ中に本研究で提案しているようなナノレベルで精密制御された p-n 接合を構築すれば、ダイオードやトランジスタなどの電子素子として利用できる可能性がある。

第 5 章では、本研究の総括について述べた。

論文審査結果の要旨

カーボンナノチューブの性能の飛躍的な向上や新たな機能の発現のために、ナノチューブにヘテロ原子を導入する試みが盛んに行われている。しかし、今までどの研究においても導入したヘテロ原子の分布や位置はランダムで全く制御されていなかった。本研究では鋳型法によりカーボンナノチューブに導入するヘテロ原子の分布や位置の制御を試みている。一次元ナノ細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜にプロピレンの化学気相析出(CVD)を施し、皮膜の外表面と細孔内壁に炭素を均一に堆積させた後、鋳型である陽極酸化皮膜を溶解除去すれば、均一なサイズのナノチューブを取り出すことができることを利用し、本研究では炭素/陽極酸化皮膜複合体の段階でフッ素化や硝酸処理を行い、内面だけが化学修飾されたカーボンナノチューブ複合体を合成している。さらに、ナノチューブ内面に導入したフッ素や酸素が複合体の分離膜としての性能に及ぼす影響を調べた。また、鋳型法をさらに発展させ、異なる原料を逐次的にCVDすることにより、外側と内側で異なるヘテロ原子を含む二重構造カーボンナノチューブの合成を試みた。本論文は、これらの研究成果をまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、複合体の水-エタノール溶液の浸透気化分離能を調べることにより、カーボンナノチューブの内面だけに導入した酸素やフッ素の効果を明らかにしている。内面にフッ素を導入したカーボンナノチューブは水選択性を示し、未処理ナノチューブとは化学的特性が異なることを明らかにしている。

第3章では、鋳型法を利用して、プロピレンとアセトニトリルの二段階CVDを行うことで純炭素層と窒素ドーパ炭素層が同心円状になったカーボンナノチューブを合成できることを示している。このような二重構造のナノチューブはこれまで合成されたことはなく、本研究がはじめての例である。さらに、CVD時間を変えれば、ナノチューブの純炭素層と窒素ドーパ層の厚さも制御できる。このように鋳型法を利用すれば、カーボンナノチューブ中の窒素原子の分布あるいは位置を精密に制御できることが明らかとなった。

第4章では、第3章の二段階CVD法をさらに発展させ、プロピレンの代わりに、三塩化ホウ素/ベンゼンおよびアセトニトリルの二段階CVDにより、ホウ素および窒素ドーパ層が二重同心円構造になったカーボンナノチューブの合成に成功している。もしホウ素ドーパ層がp型に、窒素ドーパ層がn型になれば、ナノチューブにp-n接合を構築することが可能となり、ダイオードやトランジスタなどの電子素子として期待できる。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、鋳型法によりヘテロ原子の分布や位置が制御されたカーボンナノチューブを合成できることを示している。従来までのナノチューブ合成方法ではこのような精密な構造制御は不可能であり、鋳型法によりはじめて実現させることができたもので、材料化学の発展に寄与することが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。